

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 8月28日

出願番号

Application Number: 特願2002-248054

[ST.10/C]:

[JP2002-248054]

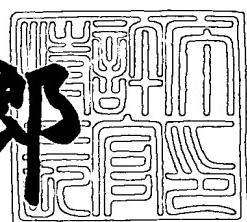
出願人

Applicant(s): トヨタ自動車株式会社

2003年 6月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3046404

【書類名】 特許願
 【整理番号】 PA14F121
 【提出日】 平成14年 8月28日
 【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
 【国際特許分類】 C01B 3/38
 H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 伊藤 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 井口 哲

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 飯島 昌彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 沼田 耕一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 青山 智

【特許出願人】

【識別番号】 000003207
 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000028
 【氏名又は名称】 特許業務法人 明成国際特許事務所
 【代表者】 下出 隆史
 【電話番号】 052-218-5061

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 133917

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105457

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 中温域で作動可能な燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電池用の電解質膜であって、

水分を含んだ含水電解質層と、

該電解質層の両面に形成される水素透過性材料の緻密膜とを有する電解質膜。

【請求項2】 請求項1記載の電解質膜であって、

前記含水電解質層は、固体高分子膜である電解質膜。

【請求項3】 請求項1記載の電解質膜であって、

前記燃料電池の酸素極側に配置される緻密膜は、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかで形成される電解質膜。

【請求項4】 請求項1～3いずれか記載の電解質膜であって、

前記燃料電池の水素極側に配置される緻密膜は、パラジウムまたはパラジウム合金で形成される電解質膜。

【請求項5】 燃料電池であって、

請求項1～4いずれか記載の電解質膜と、

該電解質膜の一方の面に配置された酸素極、および該酸素極に酸化ガスを供給する酸化ガス供給部と、

該電解質膜の他方の面に配置された水素極と、および該水素極に水素リッチな燃料ガスを供給する燃料ガス供給部とを備える燃料電池。

【請求項6】 燃料電池用の電解質膜であって、

緻密な水素透過性材料で形成された基材と、

該基材上の少なくとも一方の面に成膜された無機質の電解質層とを備える電解質膜。

【請求項7】 請求項6記載の電解質膜であって、

前記電解質層の面のうち前記基材と接触していない側の面を被覆する水素透過性材料の被膜を備える電解質膜。

【請求項8】 請求項7記載の電解質膜であって、

前記基材と前記被膜とは異種の金属材料で形成される電解質膜。

【請求項9】 請求項6～8いずれか記載の電解質膜であって、

前記基材は、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかで形成される電解質膜。

【請求項10】 燃料電池であって、

請求項6～9いずれか記載の電解質膜と、

該電解質膜の一方の面に配置された酸素極、および該酸素極に酸化ガスを供給する酸化ガス供給部と、

該電解質膜の他方の面に配置された水素極と、および該水素極に水素リッチな燃料ガスを供給する燃料ガス供給部とを備える燃料電池。

【請求項11】 請求項10記載の燃料電池であって、

前記基材は、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかであるとともに、該基材よりも水素極側に、前記電解質層が存在するよう配置されている燃料電池。

【請求項12】 請求項10または11記載の燃料電池であって、

前記電解質膜は、前記電解質層と酸素極との間に、前記基材および被覆の少なくとも一方が介在するよう配置される燃料電池。

【請求項13】 燃料電池用の電解質膜の製造方法であって、

水分を含んだ含水電解質層を形成する工程と、

該電解質層の両面に水素透過性材料の緻密膜を形成する工程とを備える製造方法。

【請求項14】 燃料電池用の電解質膜の製造方法であって、

緻密な水素透過性材料で形成された基材を準備する工程と、

該基材の少なくとも一方の面上に、無機質の電解質層を成膜する工程とを備える製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、中温域で作動可能な燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、水素と空気の電気化学反応によって発電する燃料電池がエネルギー源として注目されている。燃料電池のうち、固体の電解質膜を用いたものには、固体高分子膜型などの低温型の燃料電池、固体酸化物型などの高温型の燃料電池が存在する。

【0003】

固体高分子膜型の燃料電池は、電極間に挟まれる電解質膜にナフィオン（登録商標）などの高分子膜を用いるものである。かかる電解質膜では、含水率が低くなると、イオン伝導率が低下し、膜抵抗が大きくなる。従って、膜抵抗を実用的な範囲に抑えるために、水分の極端な蒸発を回避できる低温での運転が必要とされる。現状では、固体高分子膜型の燃料電池は、一般に約150°C以下の範囲で運転される。

【0004】

固体酸化物型の燃料電池は、電極間に挟まれる電解質膜にジルコニアその他の無機質の薄膜を用いるものである。かかる電解質膜の膜抵抗は、低温になるほど増加する傾向にあるため、膜抵抗を実用的な範囲に抑えるために、比較的高温での運転が必要とされる。電解質膜の膜厚を薄くすることにより膜抵抗を低減することも可能ではあるが、多孔質体で形成される電極上に緻密な薄膜を形成することは非常に困難であり、十分な薄膜化は図られていない。現状では、固体酸化物型の燃料電池は、一般に約700°C以上の温度で運転される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従来、固体の電解質膜を用いた燃料電池には、約150～700°Cの中温域で動作するものが存在しなかった。一般に、電解質の膜抵抗は、温度が高いほど低くなる傾向にあるから、固体高分子膜型の燃料電池については、動作温度の高温化が望まれていた。一方、燃料電池の動作温度が極端に高い場合、燃料電池を用いるシステムにおいて、耐熱性を考慮した構成部材や構造とする必要があり、設計上の制約が大きかった。

【0006】

本発明は、これらの課題に鑑み、低温型の燃料電池の動作温度の高温化、高温型の燃料電池の動作温度の低温化を図り、中温域で動作可能な燃料電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

上記課題の少なくとも一部を解決するために、本発明における燃料電池用の第1の電解質膜を以下の構成とした。第1の電解質膜は、水分を含んだ含水電解質層と、その両面に形成される水素透過性材料の緻密膜とを有する3層構造とする。緻密膜で含水電解質層の両面を被覆することにより、高温下で運転しても含水電解質層の水分の蒸発を抑制することができ、膜抵抗の増大を抑制することができる。従って、かかる電解質膜を用いることにより、低温型の燃料電池の動作温度を向上させることができる。含水電解質層は、例えば、ナフィオン（登録商標）などの固体高分子膜、ヘテロポリ酸系や含水 β アルミナ系などセラミック、ガラス、アルミナ系に水分を含ませた膜を用いることができる。

【0008】

第1の電解質膜において、燃料電池に使用する際に酸素極側に配置される緻密膜は、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかとすることができます。例えば、バナジウム単体としてもよいし、バナジウム-ニッケル合金などとしてもよい。一般にこれらの材料は、水素の透過性が高く、比較的安価であるため、かかる用途に適している。これらの材料を、水素極側の緻密膜に適用することも可能ではあるが、水素脆化を回避するためには酸素極側に用いる方が好ましい。

【0009】

第1の電解質膜において、燃料電池に使用する際に水素極側に配置される緻密膜は、例えば、パラジウムまたはパラジウム合金とすることができます。パラジウムは、比較的高い水素透過性を有するとともに、水素脆化し難い材料だからである。

【0010】

本発明は、第1の電解質膜を用いた燃料電池として構成してもよい。かかる燃料電池は、第1の電解質膜の一方の面に酸素極、および酸素極に酸化ガスを供給する酸化ガス供給部を配置し、他方の面に水素極、および水素極に水素リッチな燃料ガスを供給する燃料ガス供給部を備えることにより構成される。

【0011】

本発明における第2の電解質膜は、緻密な水素透過性材料で形成された基材と、その少なくとも一方の面に成膜された無機質の電解質層とを備える。こうすれば、緻密な基材上に成膜することにより、電解質層を十分に薄膜化することができる。例えば、従来、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であった電解質層の厚さを、 $0.1\sim1\text{ }\mu\text{m}$ 程度にまで薄くすることが可能である。従って、第2の電解質膜を用いることにより、高温型の燃料電池の動作温度を低温化することができる。無機質の電解質層は、例えば、 BaCeO_3 、 SrCeO_3 系のセラミックスプロトン伝導体を用いることができる。電解質層は、基材の片面のみに成膜してもよいし、両面に成膜してもよい。後者は、電解質層で基材を挟んだ構成と捉えることもできる。

【0012】

第2の電解質膜において、基材と接触していない側の面を被覆する水素透過性材料の被膜を備えてもよい。水素透過性材料としては、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金、パラジウム、パラジウム合金などを用いることができる。かかる被膜を用いることにより、電解質層を保護することができる。

【0013】

第2の電解質膜において、基材と被膜とは異種の金属材料で形成してもよい。異種の金属材料の接触面では、拡散による合金化が生じることがあるが、この構成では、異種金属間に電解質膜を介在させることにより、両金属の特性を活かしつつ、合金化を回避できる利点もある。異種金属としては、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかと、パラジウムまたはパラジウム合金という組み合わせとすることができる。

【0014】

第2の電解質膜において、例えば、基材はバナジウム、ニオブ、タンタルおよ

びこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかで形成することが好ましい。これらの材料は、水素透過性が高く、比較的安価であるため、低成本で十分な厚みの基材を形成することができる。

【0015】

本発明は、第2の電解質膜を用いた燃料電池として構成してもよい。かかる燃料電池は、第2の電解質膜の一方の面に酸素極、および酸素極に酸化ガスを供給する酸化ガス供給部を配置し、他方の面に水素極、および水素極に水素リッチな燃料ガスを供給する燃料ガス供給部を備えることにより構成される。

【0016】

かかる燃料電池において、基材がバナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかである場合には、基材よりも水素極側に電解質層が存在するよう配置することが好ましい。こうすることでこれらの材料の水素脆化を抑制することができる。基材の水素極側、酸素極側の双方に電解質が存在しても構わない。

【0017】

燃料電池においては、電解質層と酸素極との間に、基材および被覆の少なくとも一方が介在する配置とすることが好ましい。つまり、電解質層が酸素極と直接、接触しない配置とすることが好ましい。こうすることによって、無機質の電解質膜が酸素極と直接接觸することにより生じる可能性がある短絡を抑制することができる。

【0018】

本発明は、電解質膜、燃料電池としての構成の他、電解質膜の製造方法、燃料電池の製造方法として構成してもよい。第1の電解質膜の製造方法は、水分を含んだ含水電解質層を形成する工程と、電解質層の両面に水素透過性材料の緻密膜を形成する工程とを備える製造方法とすることができる。第2の電解質膜の製造方法は、緻密な水素透過性材料で形成された基材を準備する工程と、基材の少なくとも一方の面に、無機質の電解質層を成膜する工程とを備える製造方法と/or ことができる。燃料電池は、更に、これらの電解質膜に酸素極、水素極、酸化ガス供給部、燃料ガス供給部を設ける工程を備えることにより製造することができ

る。

【0019】

【発明の実施の形態】

A. 固体高分子膜型：

図1は実施例としての固体高分子膜型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。このセルは、酸素極10、水素極30で電解質膜20を挟んだ構造となっている。酸素極10には、酸化ガスとしての空気を供給するための流路が設けられている。水素極30には、水素リッチな燃料ガスを供給するための流路が設けられている。酸素極10、水素極30は、カーボンなど種々の材料で形成可能である。

【0020】

電解質膜20は、固体高分子膜で形成された電解質層23の両面を、水素透過性の緻密な金属層が挟んだ多層構造となっている。電解質層23は、例えば、ナフィオン（登録商標）膜などを用いることができる。電解質層23の水素極側の面には、パラジウム（Pd）の緻密層24が設けられている。酸素極側には、バナジウムニッケル合金（V-Ni）の緻密層22が設けられている。緻密層22の、酸素極側には、更に、Pdの緻密層21が設けられている。本実施例では、Pdの緻密層21、24の厚さは0.1μm、V-Niの緻密層22の厚さは10μm、電解質層23の厚さは30μmとした。各層の厚さは任意に設定可能である。

【0021】

電解質層23は、水分を含有している。電解質層23の両面は、上述の通り、緻密層22、24で挟まれているため、電解質層23内の水分が、これらの緻密層22、24を通り抜けて電極、ひいてはセル外に離脱していく可能性は低い。また、電解質層23の周囲（例えば、図中の領域A）をシールすることにより、周囲からの水分の離脱も抑制することができる。本実施例における緻密層22、24および周囲のシールは、電解質層23の水分を保持する保持機構として機能する。

【0022】

発電過程において、水素極30に供給された燃料ガス中の水素は、プロトンとなり、電解質層23を移動し、酸素極10で酸素と結合して水を生成する。電解質層23に含有される水分が、プロトンの移動に寄与する。水素極および酸素極での反応を促進するために、セル中には白金（Pt）等の触媒層を設けるのが通常である。図示を省略したが、触媒層は、例えば、緻密膜21、24と酸素極10、水素極30との間に設けることができる。緻密層21、22の間、緻密層22と電解質層23との間、電解質層23と緻密層24との間などに設けるものとしてもよい。

【0023】

図2は実施例の燃料電池の製造工程を示す工程図である。この製造工程では、まず、電解質層23を生成する（ステップS10）。次に、この電解質層23の両面に緻密層21、22、24を形成する（ステップS12）。そして、緻密層21、24の両側にそれぞれ電極10、30を取り付ける（ステップS14）。触媒層は、その位置に応じて、いずれかの工程で適宜、形成すればよい。

【0024】

以上で説明した燃料電池によれば、電解質層23の水分を保持することが可能となるため、比較的高温での運転が可能となる。例えば、ナフィオン膜を電解質層23に用いた場合には、約200°C程度での運転が可能である。

【0025】

図3は変形例としての固体高分子膜型燃料電池の層構成一覧を示す説明図である。ケースAは、実施例の構造（図1）に相当する。つまり、電解質層と酸素極との間に、V-NiV-NiおよびPdからなる酸素極側緻密層を設け、電解質層と水素極との間に、Pdの水素極側の緻密層を設けた構造である。

【0026】

本実施例の燃料電池は、電解質層の両面に緻密層が設けられていればよく、例えば、ケースBのようにV-Niからなる酸素極側緻密層、およびPdからなる水素極側緻密層を設ける構造としてもよい。また、ケースCのように、酸素極側緻密層および水素極側緻密層ともにPdで構成してもよい。ケースA、Bにおいて、V-Niに代えて、バナジウム（V）を用いてもよい。バナジウム等を酸素

極側緻密層に用いたのは、これらの金属が水素脆化しやすいからである。これらの材料を水素極側緻密層に用いることができないことを意味するものではない。図3の変形例も一例に過ぎず、本発明の固体高分子膜型燃料電池には、種々の材料からなる緻密層を適用可能である。

【0027】

実施例の燃料電池において、電解質層23として、固体高分子に限らず、ヘテロポリ酸系の膜、含水 β アルミナ系の膜を用いてもよい。これらの材料を用いた場合には、約300°C程度での運転が可能である。

【0028】

B. 固体酸化物型：

図4は実施例としての固体酸化物型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。このセルは、酸素極10、水素極30で電解質膜40を挟んだ構造となっている。酸素極10、水素極30の構造および材質は、固体高分子膜型と同様である。

【0029】

電解質膜40は、バナジウム(V)で形成された緻密な基材43を中心とする5層構造となっている。基材43の両面には、固体酸化物からなる電解質層42、44の薄膜が成膜されている。電解質層42、44は、BaCeO₃、SrCeO₃系のセラミックスプロトン伝導体などを用いることができる。電解質層42、44の外面には、パラジウム(Pd)の被膜41、45が設けられている。本実施例では、Pdの被膜41、45の厚さは0.1 μm、電解質層42、44の厚さは1 μm、基材43の厚さは40 μmとした。各層の厚さは任意に設定可能である。

【0030】

発電過程における水素極および酸素極での反応を促進するために、セル中には白金(Pt)等の触媒層を設けるのが通常である。図示を省略したが、触媒層は、例えば、電解質膜40と酸素極10、水素極30との間に設けることができる。その他、被膜41、45と電解質層42、44との間、電解質層42、44と基材43との間などに設けてもよい。

【0031】

図5は実施例の燃料電池の製造工程を示す工程図である。この製造工程では、まず、基材43を生成する（ステップS20）。次に、この基材43の両面に電解質層42、44を成膜する（ステップS22）。基材43は緻密であるため、電解質層42、44の十分な薄膜化が可能である。成膜は、例えば、物理蒸着、化学蒸着、スパッタリングなど種々の手法を用いることができる。最後に、電解質層42、44の外面にPd膜を成膜し、電極10、30を取り付ける（ステップS44）。触媒層は、その位置に応じて、いずれかの工程で適宜、形成すればよい。

【0032】

以上で説明した燃料電池によれば、緻密な基材43上に成膜することにより電解質層42、44を十分に薄膜化することができる。従って、電解質の膜抵抗を抑制することができ、比較的低温での運転が可能となる。本実施例では、約600°C程度での運転が可能である。電解質層42、44を0.1μm程度にまで薄膜化した場合には、約400°C程度にまで運転温度を低下させることができる。

【0033】

図6は変形例としての固体酸化物型燃料電池の層構成一覧を示す説明図である。ケースAは、実施例の構造（図4）に相当する。つまり、緻密なVの基材の両面に電解質層を設け、更にその両面にPdの被膜を設けた構造である。図中では、図示の便宜上、基材と被膜とを区別せず、「基材」と示した。また、説明の便宜上、酸素極側から各層にL1～L5の層名を付した。

【0034】

本実施例の燃料電池は、緻密な基材上に電解質層が成膜されていればよい。例えば、ケースBのようにL1層にVの基材を形成し、その水素極側に位置するL2層に電解質を成膜してもよい。L1層においてVの酸素極側の面には、Pdの皮膜を形成してもよい。電解質層の水素極側にはL3層としてPdの被膜が形成される。ケースCのように、ケースBにおけるL3層を省略してもよい。ケースB、Cでは、L1層において、PdとVという異種の金属が接触しており、高温時に異種金属同士の拡散による合金化が生じることがある。従って、ケースB、

Cは、400°C程度で動作させることが好ましい。かかる温度下では、電解質層の膜抵抗を抑えるため、十分な薄膜化を図ることが好ましく、例えば、0.1μm程度の厚さとすることが好ましい。

【0035】

ケースDのように、ケースBにおけるL1層を省略してもよい。ただし、一般に固体酸化物電解質層は酸素極との直接接触を避ける方が好ましく、かかる観点から、L1層は省略しない構成が好ましい。

【0036】

以上、本発明の種々の実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されず、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の構成を探ることができることはいうまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例としての固体高分子膜型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。

【図2】

実施例の燃料電池の製造工程を示す工程図である。

【図3】

変形例としての固体高分子膜型燃料電池の層構成一覧を示す説明図である。

【図4】

実施例としての固体酸化物型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。

【図5】

実施例の燃料電池の製造工程を示す工程図である。

【図6】

変形例としての固体酸化物型燃料電池の層構成一覧を示す説明図である。

【符号の説明】

10…酸素極

20…電解質膜

21…緻密層

22…緻密層

2 3 …電解質層

2 4 …緻密層

3 0 …水素極

4 0 …電解質膜

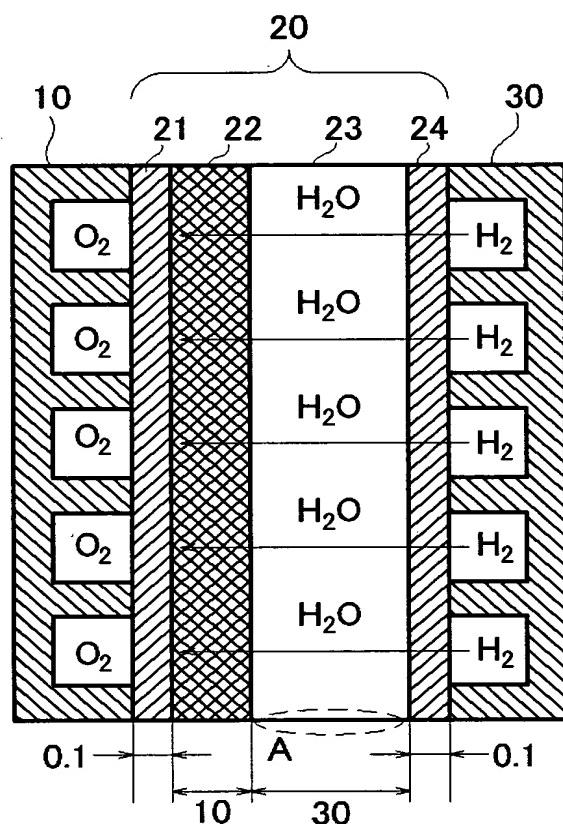
4 1 …被膜

4 2 …電解質層

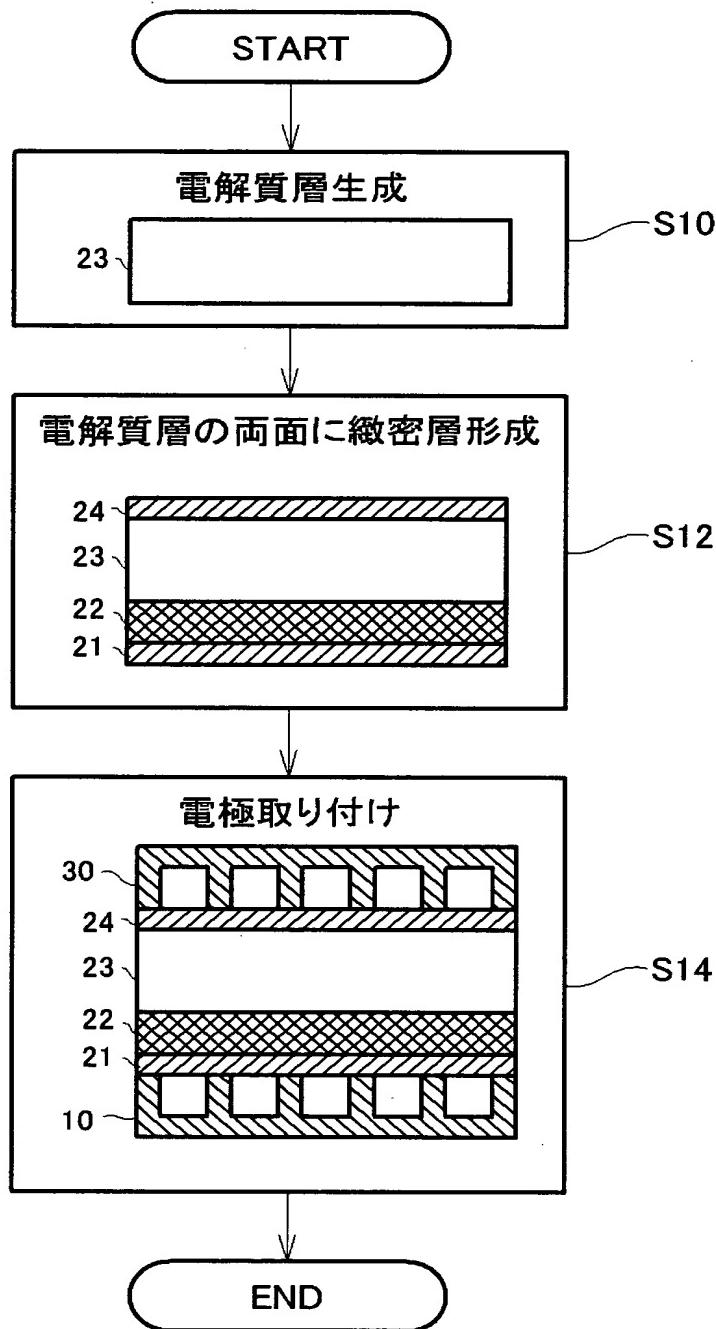
4 3 …基材

【書類名】 図面

【図1】



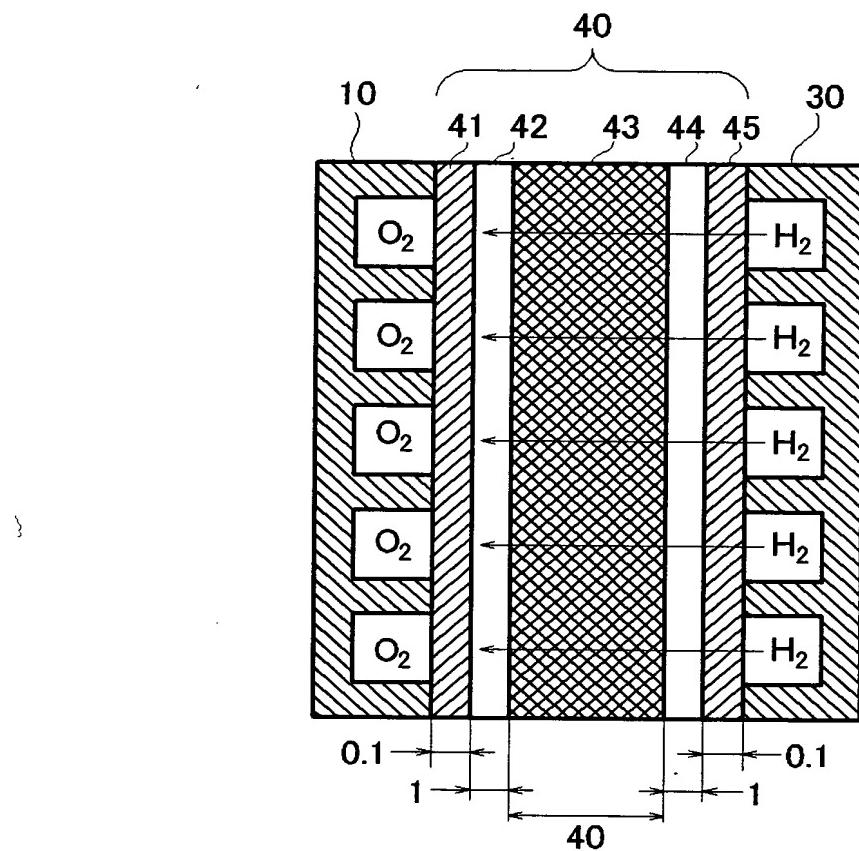
【図2】



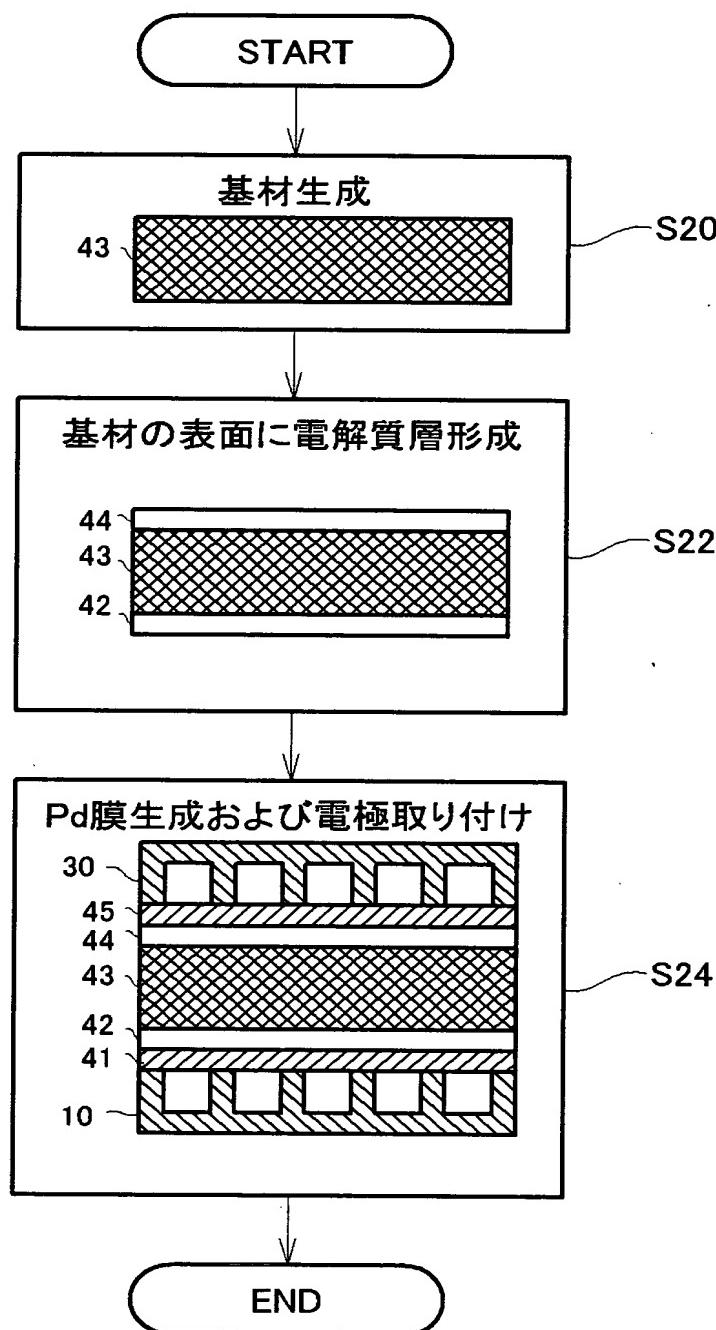
【図3】

ケース	酸素極側 緻密層	水素極側 緻密層		電解質層		H_2 極
		Pd	V-Ni	Pd	V-Ni	
A		Pd	V-Ni			O_2 極
B						
C				Pd		

【図4】



【図5】



【図6】

ケース	基材	L1	L2	L3	L4	L5	H ₂ 極
		電解質	基材	電解質	基材	電解質	
A	Pd	O	V	O	Pd	-	-
B	O ₂ 極	Pd	V	O	Pd	-	-
C	Pd	V	O	-	-	-	-
D	-	-	O	Pd	-	-	-

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体高分子膜型燃料電池の動作温度の上昇、および固体酸化物型の燃料電池の動作温度の低減を図り、中温域で動作可能な燃料電池を提供する。

【解決手段】 固体高分子膜型燃料電池において、高分子の電解質層20の両面に水素透過性金属の緻密層21、22、24を設ける。こうすることにより、電解質層20の水分の離脱を抑制し、動作温度を上昇させることができる。一方、固体酸化物型燃料電池においては、水素透過性金属の緻密膜を基材として、その上に電解質層を成膜する。こうすることにより、電解質層を十分に薄膜化することができ、動作温度の低減を図ることができる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県豊田市トヨタ町1番地

氏 名 トヨタ自動車株式会社